

525, 088

Rec'd PCT/PTO 23 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/020512 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 5/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008189

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Juli 2003 (25.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 40 578.6 29. August 2002 (29.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Str.184, 67069 Ludwigshafen (DE). DARDIN, Ulrike [DE/DE]; Hurststr.17, 69514 Laudenbach (DE). DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Im-mengartenstr. 31a, 67487 Maikammer (DE). MITULLA, Konrad [DE/DE]; Zum Gutshof 26, 67071 Ludwigshafen (DE). NAEGELE, Paul [DE/DE]; Zanderstr.43, 67166 Otterstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: STABILISED BLOCK COPOLYMERS MADE FROM STYROL MONOMERS AND DIENE MONOMERS

(54) Bezeichnung: STABILISIERTE BLOCKCOPOLYMERE AUS STYROLMONOMER UND DIENMONOMER

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulded masses containing, a) at least one block copolymer (A), comprising, with relation to (A), a1) 50 to 90 wt. % of at least one styrol monomer, a2) 10 to 50 wt. % of at least one diene monomer, with the following as stabilisers, relative to the moulded mass, b) 0.001 to 0.18 wt. % of at least one benzofuranone derivative (B), c) 0.05 to 1 wt. % of at least one organic phosphite (C), and d) 0.1 to 0.3 wt. % of at least one stabiliser compound (D), selected from sterically hindered phenols and aromatic amines.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend, a) mindestens ein Blockcopolymer A, enthaltend, bezogen auf A, a1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Styrolmonomeren, und a2) 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Dienmonomeren, und als Stabilisatoren, bezogen auf die Formmasse, b) 0,001 bis 0,18 Gew.-% mindestens eines Benzofuranonderivats B, c) 0,05 bis 1 Gew.-% mindestens eines organischen Phosphits C, und d) 0,1 bis 0,3 Gew.-% mindestens einer Stabilisatorverbindung D ausgewählt aus sterisch gehinderten Phenolen und aromatischen Aminen.

WO 2004/020512 A1

Stabilisierte Blockcopolymere aus Styrolmonomer und Dienmonomer

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend, wobei sich die Summe zu 100 Gew.-% ergänzt,

10 a) mindestens ein Blockcopolymer A, enthaltend in polymerisierter Form, bezogen auf A,

a1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Styrolmonomeren, und

15 a2) 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Dienmonomeren,

und als Stabilisatoren, bezogen auf die Formmasse,

20 b) 0,001 bis 0,18 Gew.-% mindestens eines Benzofuranonderivats B,

c) 0,05 bis 1 Gew.-% mindestens eines organischen Phosphits C, und

25 d) 0,1 bis 0,3 Gew.-% mindestens einer Stabilisatorverbindung D ausgewählt aus sterisch gehinderten Phenölen und aromatischen Aminen.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen, die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von 30 Formkörpern, Folien, Filmen, Fasern und Schäumen, sowie die Formkörper, Folien, Filme, Fasern und Schäume aus den Formmassen.

Alterungserscheinungen bei Polymeren können bei deren Herstellung, Lagerung, Verarbeitung zu Formteilen, oder Gebrauch der 35 Formteile auftreten und beruhen in der Regel auf Oxidationsreaktion, z.B. Angriff des Polymeren durch Luftsauerstoff, ggf. verstärkt durch Lichteinwirkung (UV-Strahlung). Insbesondere Polymere auf Basis von Dienen, wie Kautschuke oder kautschukhaltige Thermoplaste wie Blockcopolymere enthaltend z.B. Buta- 40 dienblöcke und Styrolblöcke, sind alterungsempfindlich. Die oxidative Alterung verschlechtert die optischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere (z.B. Eintrübung transparenter Polymere, Vergilbung; Abnahme von Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und Elastizität) bis zur Unbrauchbarkeit.

45

Zur Stabilisierung der Polymere gegen oxidative Alterung werden üblicherweise Antioxidantien verwendet. Man unterscheidet üblicherweise aufgrund des verschiedenen Wirkungsmechanismus primäre Antioxidantien wie z.B. sterisch gehinderte Phenole und sekundäre aromatische Amine, und sekundäre Antioxidantien wie z.B. Phosphite und Thioether. Die genannten Verbindungsklassen umfassen zahlreiche Einzelverbindungen unterschiedlicher Struktur, siehe beispielhaft R. Gächter, H. Müller: Plastic Additives Handbook, 4th edition, Hanser 1993, Reprint Nov. 1996, Seiten 10 bis 128 und darin insbesondere Seiten 40 bis 48.

Vielfach verwendet man Mischungen verschiedener Antioxidantien - z.B. primäre gemischt mit sekundären Antioxidantien - und erzielt damit synergistische Wirkungen, indem sich die Wirkungen der Einzelkomponenten gegenseitig verstärken.

Styrol-Butadien-Blockcopolymere weisen üblicherweise eine kontinuierliche Lamellen- oder Zylinder-Morphologie auf (im Gegensatz zur Teilchen-Morphologie von schlagzähem Polystyrol oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer) und sind besonders empfindlich gegen oxidative Alterung, da die Kautschuklamellen bzw. -zylinder insbesondere während der Polymerverarbeitung hohen Belastungen ausgesetzt sind. So treten bei der Extrusion oder beim Spritzgießen hohe Scherkräfte auf, die zu einem verstärkten thermisch-oxidativen Abbau des Polymeren führen. Diese Alterung macht sich insbesondere durch Gelbildung des Polymeren bemerkbar: durch die Abbaureaktionen entstehen Gele im Polymeren, die sich im Formteil als störende Gelpartikel mit Stippenbildung oder anderen Oberflächendefekten bemerkbar machen.

Die US-PS 4 584 346 lehrt Styrol-Butadien-Blockcopolymere enthaltend Tris(nonylphenyl)phosphit (TNPP) der weiter unten angegebenen Formel II und Irganox® 1076, ein sterisch gehindertes Phenol der weiter unten angegebenen Formel IV.

Die EP-A 263 524 offenbart Stabilisatorgemische aus einem Chromanderivat und einem organischen Phosphit.

In der EP-A 210 046 werden thermisch beständige Butadienpolymere beschrieben, die u.a. ein sterisch gehindertes Phenol als Stabilisator enthalten.

Die US-PS 5 516 920 und 5 428 162 offenbaren bestimmte 3-Arylbenzofuranone, auch solche der weiter unten angegebenen Formeln Ia bzw. Ib, und deren Verwendung zur Stabilisierung von u.a. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren. Siehe Beispiel 11 in Spalte 41 der genannten US-PS 5 516 920, und Spalte 41, Zeile 42. In Spalte 28

nennt diese Schrift als Costabilisatoren sterisch gehinderte Phenole, und in Spalte 32, Zeilen 40 bis 58, Phosphite.

In der GB-A 2 333 296 werden alterungsempfindliche Elastomere, 5 u.a. (auf S. 24, Zeile 1) Styrol-Butadien-Blockcopolymere, beschrieben, die mit 0,2 bis 10 Gew.-% Benzofuranonverbindungen stabilisiert sind. Als Costabilisatoren werden sterisch gehinderte Phenole auf Seite 24 bis 27, und Phosphite auf Seite 31, genannt.

10

Nachteilig an den genannten Stabilisierungen ist ihre für manche Anwendungen unzureichende Wirksamkeit. Insbesondere bei hohen Temperaturen (z.B. über 200°C) versagt die Stabilisierung oftmals. Außerdem sind hohe Mengen der einzelnen - vergleichsweise teuren

15 - Stabilisatoren erforderlich. Damit verteuert sich das Endprodukt in nachteiliger Weise.

Die Research Disclosure 39615, April 1997, Seiten 223 bis 228, offenbart die Stabilisierung von Schmelzklebstoffen aus u.a. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, mit einer Mischung aus Benzofuranonderivaten, organischen Phosphiten und sterisch gehinderten Phenolen: zur Stabilisierung gegen eine bei 170°C stattfindende Alterung werden 0,8 Gew.-% Irganox® B225 und 0,2 Gew.-% HP 136 verwendet. Irganox® B225 ist eine 1:1-Mischung von Irganox® 1010, 20 sterisch gehindertes Phenol der weiter unten angegebenen Formel III, und Irgafos® 168, Tris(nonylphenyl)-phosphit der Formel II. HP 136 ist ein Benzofuranonderivat der weiter unten genannten Formel Ia. Wiederum sind hier größere Mengen der teuren Additive erforderlich, insbesondere 0,2 Gew.-% Benzofuranonderivat und 25 0,4 Gew.-% sterisch gehindertes Phenol, und diese reichen auch nur zur Stabilisierung bei geringen Verarbeitungstemperaturen (lediglich 170°C) aus. 30

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen.

35 Insbesondere sollten stabilisierte Blockcopolymere aus Styrol- und Dienmonomeren bereitgestellt werden, die gegenüber dem Stand der Technik verringerte Stabilisatorgehalte aufweisen und damit einen ökonomischen Vorteil bieten.

40 Außerdem sollten die Blockcopolymere trotz der verringerten Stabilisatorgehalte zuverlässig gegen Alterung, und Abbau bei der Verarbeitung, stabilisiert sein. Die Stabilisierung sollte auch bei hohen Temperaturen (über 200°C) und bei hohen Scherkräften noch wirksam sein.

45

Insbesondere sollten die Blockcopolymere einen geringen Gelgehalt aufweisen.

Schließlich bestand die Aufgabe, stabilisierte Blockcopolymere  
5 bereitzustellen, die bei Verarbeitungstemperaturen von 200 bis 280°C und hohen Scherkräften (z.B. Extrusion) eine verminderte Gelbildung aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Form-  
10 massen gefunden. Außerdem wurden ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen, die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Filmen, Fasern und Schäumen, sowie die Formkörper, Folien, Filme, Fasern und Schäume aus den Formmassen gefunden.

15 Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Keines der zum Stand der Technik genannten Dokumente offenbart  
20 Styrol-Butadien-Blockcopolymere mit einem Styrolgehalt von mindestens 50 Gew.-%, welche die Stabilisatoren in den erfindungsgemäß geringen Mengen enthalten.

Komponente A

25 Komponente A ist mit einem Anteil in den Formmassen enthalten, der sich mit den anderen Komponenten der Formmasse zu 100 Gew.-% ergänzt.

30 A ist ein Blockcopolymer, enthaltend in polymerisierter Form, bezogen auf A,

a1) 50 bis 90, bevorzugt 60 bis 85 und insbesondere 70 bis  
85 Gew.-% mindestens eines Styrolmonomeren, und

35

a2) 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 40 und insbesondere 15 bis  
30 Gew.-% mindestens eines Dienmonomeren.

Als Styrolmonomere können neben oder in Mischung mit Styrol, auch  
40 vinylaromatische Monomere verwendet werden, die am aromatischen Ring und/oder an der C=C-Doppelbindung mit C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffresten substituiert sind. Bevorzugt verwendet man Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren  
45 Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

## 5

Als Dienmonomere kommen z.B. 1,3-Butadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, Isopren und Piperylen in Betracht. 1,3-Butadien und Isopren sind bevorzugt, insbesondere 1,3-Butadien (nachfolgend kurz als Butadien bezeichnet).

5

Zweckmäßigerweise setzt man die Monomeren und sonstige Einsatzstoffe wie z.B. Lösungsmittel, in der verfahrenstypisch erforderlichen Reinheit ein, d.h. man entfernt störende Begleitstoffe wie Restfeuchte, polare Stoffe, Sauerstoff unmittelbar vor der

10 Polymerisation in an sich bekannter Weise.

Weiterhin kann man zusätzlich zu den Styrol- und Dienmonomeren weitere Comonomere mitverwenden. Der Anteil der Comonomeren beträgt bevorzugt 0 bis 50, besonders bevorzugt 0 bis 30 und insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Geeignete Comonomere sind z.B. Acrylate, insbesondere C<sub>1-12</sub>-Alkylacrylate wie n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, und 20 die entsprechenden Methacrylate, insbesondere C<sub>1-12</sub>-Alkylmethacrylate wie Methylmethacrylat (MMA). Außerdem sind die in der DE-A 196 33 626 auf S. 3, Z. 5-50 unter M1 bis M10 genannten Monomere als Comonomere geeignet. Es wird ausdrücklich auf diese Schrift verwiesen.

25

Bevorzugt verwendet man als Styrolmonomer Styrol und als Dienmonomer Butadien, d.h. bevorzugt ist das Blockcopolymer A ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer.

30 In der Regel werden die - als solche bekannten - Blockcopolymere durch anionische Polymerisation in an sich bekannter Weise hergestellt.

Üblicherweise werden als Initiatoren für die anionische Polymerisation mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, 35 -aryle oder -aralkyle eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryl- 40 lithium oder die multifunktionellen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In der Regel liegt 45 sie im Bereich von 1 ppm(w) bis 2 Gew.-%, bevorzugt 100 ppm(w)

bis 1 Gew.%, insbesondere 1000 bis 5000 ppm(w), bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

Die Polymerisation kann in Abwesenheit (Massepolymerisation) oder  
5 in Gegenwart (Lösungspolymerisation) eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Die - bevorzugte - Lösungspolymerisation erfolgt zweckmäßigerweise in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Pentan, Heptan, Octan,  
10 Cyclohexan oder Methylcyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 95°C verwendet. Besonders bevorzugt wird Toluol verwendet.

Zur Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit können bei Bedarf  
15 polymerisationsgeschwindigkeitsvermindernde Zusätze, sogenannte Retarder wie in WO 98/07766 beschrieben, zugegeben werden. Zwingend erforderlich sind Retarder jedoch nicht. Als Retarder eignen sich beispielsweise Metallorganyle eines Elementes des Periodensystems. Beispielsweise können die Organyle der Elemente Be, Mg,  
20 Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg verwendet werden. Bevorzugt werden die Magnesium- und Aluminiumorganyle verwendet.

Als Organyle werden die metallorganischen Verbindungen der genannten Elemente mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff  $\delta$ -Bindung  
25 verstanden, insbesondere die Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse  
30 erhältlich. Es können auch Mischungen verschiedener Metallorganyle verwendet werden.

Geeignete Magnesiumorganyle sind solche der Formel  $R_2Mg$ , wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl  
35 oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl bedeuten. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das in Kohlenwasserstoffen lösliche (n-Butyl)(s-Butyl)magnesium oder (n-Butyl)(n-octyl)-  
40 magnesium eingesetzt.

Als Aluminiumorganyle können solche der Formel  $R_3Al$  verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminium-  
45 organyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethylaluminium, Triisobutylaluminium (TIBA), Tri-n-butylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triiso-

butylaluminium eingesetzt. Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminiumoxan, Tetraisobutyldialuminoxan oder Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

10

Es können auch verschiedene Magnesiumverbindungen oder Aluminiumverbindungen zusammen verwendet werden.

Besonders bevorzugt führt man die anionische Polymerisation

15 in Gegenwart einer Trialkylaluminium- und/oder Dialkylmagnesiumverbindung durch.

Die molaren Verhältnisse der Lithiumverbindungen und der Magnesium- oder Aluminiumverbindung können in weiteren Bereichen  
20 variiert werden. Sie richten sich vor allem nach dem gewünschten Molekulargewicht, der gewünschten Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationstemperatur sowie der Art und Menge der Monomeren. Zweckmäßigerweise liegt das molare Verhältnis von Magnesium oder Aluminium zu Alkalimetall im Bereich von 0,2 : 1  
25 bis 5 : 1. Verwendet man Magnesium- und Aluminiumverbindungen gemeinsam, so führt man die Polymerisation bei einem molaren Verhältnis der Summe von Magnesium und Aluminium zu Lithium im Bereich von 0,2:1 bis 5:1 durch.

30 Nach Beendigung der Polymerisation können die lebenden Polymerketten mit einem Kettenabbruchmittel verschlossen werden. Als Kettenabbruchmittel eignen sich protonenaktive Substanzen oder Lewis-Säuren wie beispielsweise Wasser, Alkohole, aliphatische und aromatische Carbonsäuren sowie anorganische Säuren wie Kohlen-  
35 lensäure oder Borsäure.

Die Styrol-Butadien-Blockcopolymere A können z.B. lineare Zweiblock-Copolymere S-B oder Dreiblock-Copolymere S-B-S bzw. B-S-B sein (S = Styrolblock, B = Butadienblock), wie man sie durch an-  
40 ionische Polymerisation nach an sich bekannten Verfahren erhält. Die Blockstruktur entsteht im wesentlichen dadurch, daß man zunächst Styrol alleine anionisch polymerisiert, wodurch ein Styrolblock entsteht. Nach Verbrauch der Styrolmonomere wechselt man das Monomere, indem man monomeres Butadien zufügt und anio-  
45 nisch zu einem Butadienblock polymerisiert (sog. sequentielle Polymerisation). Das erhaltene Zweiblockpolymere S-B kann durch erneuten Monomerenwechsel auf Styrol zu einem Dreiblockpolymeren



S-B-S polymerisiert werden, falls gewünscht. Entsprechendes gilt sinngemäß für Dreiblockcopolymere B-S-B.

Bei den Dreiblockcopolymeren können die beiden Styrol-Blöcke  
5 gleich groß (gleiches Molekulargewicht, also symmetrischer Aufbau  $S_1$ -B- $S_1$ ) oder verschieden groß (unterschiedliches Molekulargewicht also unsymmetrischer Aufbau  $S_1$ -B- $S_2$ ) sein. Gleiches gilt sinngemäß für die beiden Butadien-Blöcke der Blockcopolymere B-S-B. Selbstverständlich sind auch Blockabfolgen S-S-B bzw.  $S_1$ - $S_2$ -B, oder S-  
10 B-B bzw. S-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>, möglich. Vorstehend stehen die Indices für die Blockgrößen (Blocklängen bzw. Molekulargewichte). Die Blockgrößen hängen beispielsweise ab von den verwendeten Monomermengen und den Polymerisationsbedingungen.

15 Anstelle der kautschukelastischen "weichen" Butadienblöcke B oder zusätzlich zu den Blöcken B können auch Blöcke B/S stehen. Die Blöcke B/S sind ebenfalls weich und enthalten Butadien und Styrol, beispielsweise statistisch verteilt oder als tapered-Struktur (tapered = Gradient von Styrol-reich nach Styrol-arm  
20 oder umgekehrt). Falls das Blockcopolymere mehrere B/S-Blöcke enthält, können die Absolutmengen, und die relativen Anteile, an Styrol und Butadien in den einzelnen B/S-Blöcken gleich oder verschieden (ergebend unterschiedliche Blöcke (B/S)<sub>1</sub>, (B/S)<sub>2</sub>, etc.) sein. Die Blöcke B/S werden - unabhängig davon, ob ihr Aufbau  
25 statistisch oder tapered oder andersartig ist - zusammenfassend auch als "gemischte" Blöcke bezeichnet.

Als Styrol-Butadien-Blockcopolymere sind auch Vier- und Polyblockcopolymere geeignet.

30

Die genannten Blockcopolymere können eine (vorstehend beschriebene) lineare Struktur aufweisen. Jedoch sind verzweigte und sternförmige Strukturen bevorzugt. Verzweigte Blockcopolymere erhält man in bekannter Weise, z.B. durch Pfropfreaktionen von  
35 polymeren "Seitenästen" auf eine Polymer-Hauptkette.

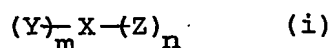
Sternförmige Blockcopolymere sind z.B. durch Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel erhältlich. Solche Kopplungsmittel werden etwa in  
40 den US-PS 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 beschrieben. Bevorzugt sind epoxidierte Glyceride (z. B. epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl), Siliciumhalogenide wie  $SiCl_4$ , oder auch Divinylbenzol, außerdem polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide. Carbonate wie Diethylcarbonat oder  
45 Ethylencarbonat (1,3-Dioxolan-2-on) sind ebenfalls bevorzugt. Speziell für die Dimerisierung eignen sich auch Dichlordialkyl-

silane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat oder Ethylacetat.

Durch Kopplung gleicher oder verschiedener Polymerketten kann man 5 symmetrische oder unsymmetrische Sternstrukturen herstellen, d.h. die einzelnen Sternäste können gleich oder verschieden sein, insbesondere verschiedene Blöcke S, B, B/S bzw. unterschiedliche Blockabfolgen enthalten. Weitere Einzelheiten zu sternförmigen Blockcopolymeren sind beispielsweise der WO-A 00/58380 zu entnehmen. 10 men.

Beispielsweise verwendet man als Komponente A Styrol-Butadien-Blockcopolymere der nachfolgenden Ausführungsformen 1) bis 4):

15 1) ein unsymmetrisch sternförmig verzweigtes Styrol-Butadien-Blockcopolymer der allgemeinen Struktur i



- 20 • in der Y einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 3000 bis 230 000 und einem Polybutadienblock der Molmasse 2000 bis 30 000 und
- Z einen Blockcopolymerabschnitt aus wenigstens je einem Polystyrolblock der Molmasse 2000 bis 60 000 und einem Poly-
- 25 butadienblock der Molmasse 2000 bis 30 000 bedeutet;
- wobei die Gesamtmolmasse von Y gleich 50 000 bis 250 000 und die Gesamtmolmasse von Z gleich 5000 bis 75 000 ist,
  - die Blockübergänge scharf oder verschmiert sind,
  - X den Rest eines Kopplungsmittels darstellt und
- 30 • die Sternastzahl  $m+n$  insgesamt 3 bis 15 ist,
- mit der Maßgabe, daß  $m \leq n$  ist.

2) ein symmetrisch oder unsymmetrisch sternförmig verzweigtes Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit Styrolblöcken und gemischten 35 Blöcken B/S aus Butadien und Styrol. Bevorzugt weist mindestens ein Sternast die Blockfolge  $S_1-(B/S)-$  und mindestens ein weiterer Sternast die Blockfolge  $S_2-(B/S)-$  auf, oder mindestens ein Ast die Blockfolge  $S_1-(B/S)-S_3-$  und mindestens ein Ast die Blockfolge  $S_2-(B/S)-S_3-$ .

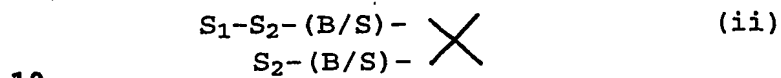
40

Weitere bevorzugte Ausführungsformen 2) sind Blockcopolymere mit Strukturen, die mindestens einen Sternast mit der Blockfolge  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-$  und mindestens einen Sternast mit der Blockfolge  $S_2-(B/S)_1-(B/S)_2-$  aufweisen, oder mindestens einen Sternast mit 45 der Blockfolge  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3-$  und mindestens einen Sternast mit der Blockfolge  $S_2-(B/S)_1-(B/S)_2-S_3-$ . Dabei kann prinzipiell jeder außenliegend (endständige) Styrolblock S auch durch zwei

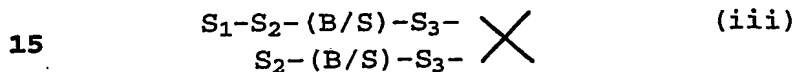
## 10

oder mehr aufeinanderfolgende Styrolblöcke  $S_1$ - $S_2$  ersetzt sein, wodurch Blockfolgen  $S_1$ - $S_2$ -(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>- bzw.  $S_1$ - $S_2$ -(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>- $S_3$ - entstehen.

- 5 Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen 2) sind Blockcopolymeren der folgenden Strukturen ii und iii



und



worin X den Rest des Kopplungsmittels darstellt. Dabei kann anstelle des Blocks B/S auch eine Blockfolge (B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub> stehen.

- 20 Die in der WO-A 00/58380 auf Seite 8 in den Beispielen 6 bis 8 genannten Strukturen I und II und auf Seite 12 in den Beispielen 12 bis 19 genannten Strukturen Ib, IIb und III sind ebenfalls ganz besonders bevorzugt.

- 25 3) ein lineares Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit mindestens zwei Styrolblöcken und mindestens einem Polybutadienblock, wobei für die Polystyrol- bzw. Polybutadienblöcke die vorstehend bei Ausführungsform 1) genannten Molmassenangaben gelten.

- 30 4) ein lineares Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit mindestens zwei Styrolblöcken S und mindestens einem gemischten Block B/S aus Butadien und Styrol. Bevorzugt sind die beiden Styrolblöcke außenliegend (endständig), wobei die Styrolblocklängen gleich sein können, Struktur  $S_1$ -(B/S)- $S_1$ , oder ungleich, Struktur

- 35  $S_1$ -(B/S)- $S_2$ . Zwischen den Styrolblöcken können anstelle eines gemischten Blocks B/S auch n gemischte Blöcke (B/S)<sub>1</sub> bis n stehen. Bei z.B. drei gemischten Blöcken liegt demnach eine Struktur  $S_1$ -(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-(B/S)<sub>3</sub>- $S_1$  oder  $S_1$ -(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-(B/S)<sub>3</sub>- $S_2$  vor.

- 40 Eine mögliche Ausführungsform 4) ist ein Blockcopolymer der Struktur  $S_1$ -(B/S)- $S_1$ , wobei besonders bevorzugt die beiden Styrolblöcke  $S_1$  jeweils etwa 16 Gew.-% des Blockcopolymeren und der gemischte B/S-Block etwa 68 Gew.-% des Blockcopolymeren ausmacht.

- 45 Ganz besonders bevorzugt beträgt der Butadiengehalt dieses Blockcopolymeren etwa 35 Gew.-%. Dieses Polymer hat das Eigenschaftsprofil thermoplastischer Elastomere (TPE).

## 11

Weitere Einzelheiten der unter 2) und 4) beschriebenen Ausführungsformen kann der Fachmann der WO-A 00/58380 entnehmen, darin insbesondere den Seiten 3 bis 4.

- 5 Besonders bevorzugt weist das Blockcopolymer eine sternförmige Struktur auf, beispielsweise entsprechend den vorstehenden Ausführungsformen 1) und 2).

Die vorstehend gebrauchten Monomerbezeichnungen Styrol bzw.

- 10 Butadien stehen beispielhaft auch für andere Vinylaromaten bzw. Diene.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen sind in der Regel transparent, oder zumindest opak (durchscheinend).

- 15 Üblicherweise haben sie aufgrund des Styrolmonomeranteils von mindestens 50 Gew.-% in Komponente A, zäh-steife Eigenschaften - im Gegensatz zu Styrol-Butadien-Blockcopolymeren mit weniger als 50 Gew.-% Styrol, die in der Regel elastomere bzw. weiche Eigenschaften aufweisen.

## 20

Komponente B

Komponente B ist mit einem Anteil von 0,001 bis 0,18 bevorzugt 0,01 bis 0,15, insbesondere 0,02 bis 0,1 Gew.-% in den Formmassen

- 25 enthalten. Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil von B 0,05 bis 0,1, insbesondere 0,06 bis 0,08 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

Komponente B ist ein Benzofuranonderivat. Unter Benzofuranonderivat sollen alle Verbindungen verstanden werden, die Benzofuranon als Strukturelement enthalten.

- 30

Bevorzugt verwendet man als Benzofuranonderivat B Benzofuran-2-on-Verbindungen, besonders bevorzugt 3-Arylbenzofuran-2-one.

- 35

Geeignet sind insbesondere die in der US-PS 5 516 920 beschriebenen Verbindungen, siehe darin auch die Einzelverbindungen No. 101 bis 121 und 201 bis 212 in Spalten 43 bis 54.

## 40

Weiterhin sind die in der US-PS 5 428 162 beschriebenen Verbindungen geeignet, siehe darin auch die Einzelverbindungen No. 101 bis 144 in Spalten 33 bis 50.

- 45 Außerdem sind die in der GB-A 2 333 296 genannten Verbindungen geeignet.

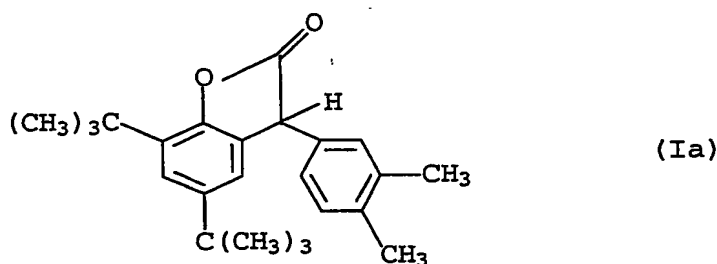
## 12

Die Herstellung der Benzofuranonderivate B erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Phenolverbindungen mit Derivaten der Mandelsäure und ist in den vorgenannten drei Schriften beschrieben.

5

Ganz besonders bevorzugt ist das Benzofuranonderivat B eine Verbindung der Formel Ia

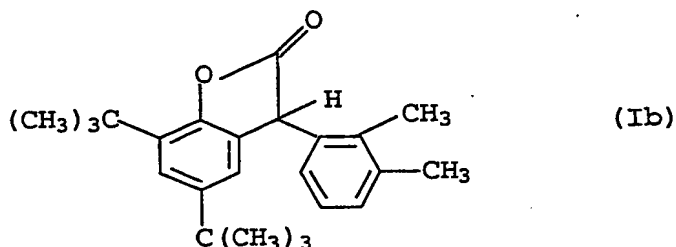
10



15

oder der Formel Ib

20



25

oder deren Mischung, ist.

30

Die Verbindungen Ia und Ib sind Isomere und unterscheiden sich in der Position der Methylgruppen am Phenylrest.

Wird eine Mischung der Verbindungen Ia und Ib verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis Ia:Ib bevorzugt 75:25 bis 95:5, insbesondere 80:20 bis 90:10, besonders bevorzugt etwa 85:15.

Das Benzofuranonderivat der Formel Ia bzw. Ib ist gemäß Beispiel 11 in Spalte 41 bis 42 der bereits genannten US-PS 5 516 920 erhältlich und als HP 136 von Ciba Specialty Chemicals im Handel. Es handelt sich bei HP 136 um eine Mischung aus 85 Gew.-Teilen Verbindung Ia und 15 Gew.-Teilen Verbindung Ib.

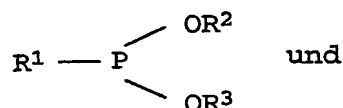
45

## Komponente C

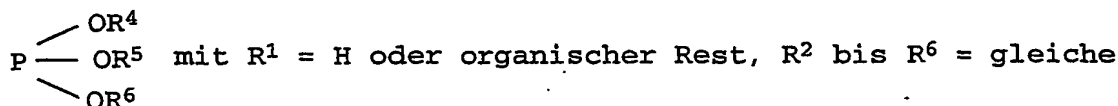
Komponente C ist mit einem Anteil von 0,05 bis 1, bevorzugt 0,1 bis 0,8, insbesondere 0,2 bis 0,5 Gew.-% in den Formmassen enthalten. Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil von C etwa 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

Komponente C ist ein organisches Phosphit. Geeignet sind beispielsweise organische Phosphite

10



15



oder verschiedene organische Reste. Unter Phosphiten sollen auch Phosphonite verstanden werden.

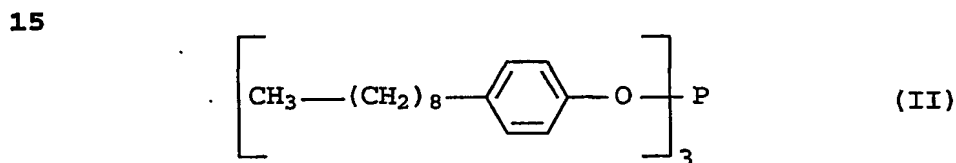
- Besonders geeignete Phosphite und Phosphonite sind zum Beispiel
- Triphenylphosphit,
  - Diphenylalkylphosphite,
  - 25 Phenylalkylphosphite,
  - Tris(nonylphenyl)phosphit,
  - Trilaurylphosphit,
  - Trioctadecylphosphit,
  - Distearyl-pentaerythritdiphosphit,
  - 30 Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit,
  - Diisodecylpentaerythritdiphosphit,
  - Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit,
  - Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit,
  - Diisodecyloxypentaerythritdiphosphit,
  - 35 Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit,
  - Bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit,
  - Tristearylsorbittriphosphit,
  - Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit,
  - 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-H-dibenz[d,g]-1,3,2-
  - 40 dioxaphosphocin,
  - Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit,
  - Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit,
  - 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyldibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin,
  - 45 2,2',2''-Nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit],
  - 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)-

phosphit und  
5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

- 5 Die Phosphite C sind bekannt und handelsüblich. Ihre Herstellung erfolgt in an sich bekannter Weise.

Besonders bevorzugt verwendet man Triarylphosphite wie Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit und Tris(nonylphenyl)phosphit (TNPP).

Ganz besonders bevorzugt ist das organische Phosphit C eine Verbindung der Formel II



20 also TNPP.

Die Verbindung II, TNPP, ist im Handel beispielsweise als Irgafos® TNPP von Ciba Specialty Chemicals erhältlich.

25 Komponente D

Komponente D ist mit einem Anteil von 0,1 bis 0,3, bevorzugt 0,12 bis 0,25, insbesondere 0,13 bis 0,22 Gew.-% in den Formmassen  
30 enthalten. Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil von D 0,14 bis 0,21 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse.

Die Komponente D ist eine Stabilisatorverbindung D ausgewählt aus sterisch gehinderten Phenolen und aromatischen Aminen. Stabilisatorverbindung D ist demnach ein primäres Antioxidans, das vermutlich als Fänger von Sauerstoff-Radikalen wirkt.

Besonders geeignete sterisch gehinderte Phenole sind beispielsweise die nachfolgenden Verbindungsgruppen Nr. 1 bis 12:

- 40 1. Alkylierte Monophenole, zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol,  
45 2-(a-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, die in den Seitenketten linear

## 15

oder verzweigt sind, zum Beispiel, 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Gemische davon.

5

2. Alkylthiomethylphenole, zum Beispiel 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

10

3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

4. Hydroxylierte Thiodiphenylether, zum Beispiel 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 20 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-secamylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.

5. Alkylidenbisphenole, zum Beispiel 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2-Methylenbis[4-methyl-6-(a-methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[a-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'Methylenbis[6-(a,a-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tertbutyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

45



6. Hydroxybenzylierte Malonate, zum Beispiel Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptocethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat,
- 5 Bis(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
7. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, zum Beispiel 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
8. Ester von  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 15
9. Ester von  $\beta$ -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 20
- 30
10. Ester von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 35
- 40
11. Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylengly-
- 45

col, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabi-  
5 cyclo[2.2.2]octan.

12. Amide von  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure beispielsweise N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphe-  
10 nylpropionyl)trimethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)-ethyl]oxamid.

Besonders geeignete (insbesondere sekundäre) aromatische Amine  
15 sind beispielsweise N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin; N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-  
20 Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Al-  
25 lyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, zum Beispiel p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nona-  
nolaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-  
30 methylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-di-methylbutyl)phenyllamin, tert-  
35 octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert-Butyl-tert-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, ein  
40 Gemisch von mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4-H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert-Butyl-tert-Octylphenothiazinen, ein Gemisch von mono- und dialkylierten tert-Octylphenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N,N'-Tetraphenyl-1,4-diami-  
45 nobut-2-en, N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)sebacat,

## 18

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

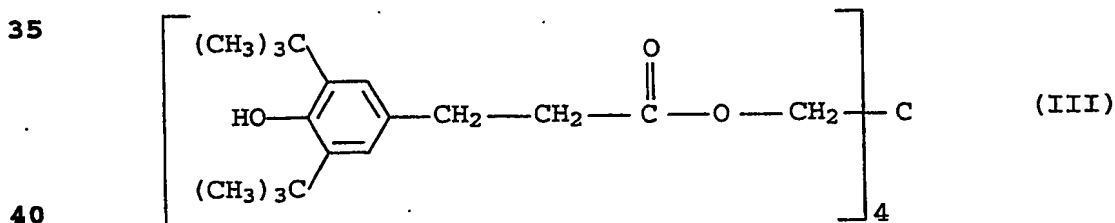
Benzyllamine wie Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, und  
 5 Acylaminophenole wie 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid oder Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbammat, sind ebenfalls besonders geeignet.

Zu den besonders geeigneten Stabilisatorverbindungen D zählen au-  
 10 ßerdem sterisch gehinderte Phenole und aromatische Amine, die Triazin als Strukturelement enthalten. Solche Triazinverbindungen sind z.B. 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydro-  
 xyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-  
 tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-  
 15 4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2, 3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-tri-  
 20 azin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.

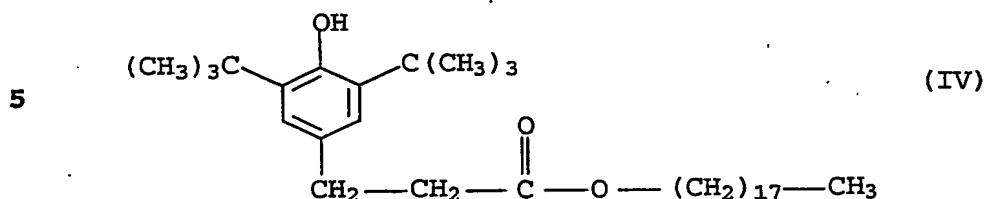
Die Stabilisatorverbindungen D sind bekannt und handelsüblich  
 25 oder lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen.

Besonders bevorzugt verwendet man als Stabilisatorverbindungen D sterisch gehinderte Phenole, insbesondere Ester von  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, siehe vorstehend unter  
 30 Nr. 8.

Ganz besonders bevorzugt ist die Stabilisatorverbindung D ein sterisch gehindertes Phenol der Formel III



oder der Formel IV



10 oder deren Mischung.

Verbindung II ist Pentaerythritol-tetrakis([3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], und Verbindung IV ist n-Octadecyl-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat].

15

Verwendet man Verbindung III als Komponente D, so beträgt der Anteil an der Formmasse bevorzugt 0,13 bis 0,17, insbesondere 0,14 bis 0,16 und besonders bevorzugt etwa 0,15 Gew.-%.

20 Verwendet man Verbindung IV als Komponente D, so beträgt der Anteil an der Formmasse bevorzugt 0,18 bis 0,22, insbesondere 0,10 bis 0,21 und besonders bevorzugt etwa 0,2 Gew.-%.

Verbindung III ist z.B. als Irganox® 1010, und Verbindung IV ist  
25 z.B. als Irganox® 1076 (beide von Ciba Specialty Chemicals) im Handel erhältlich.

Insbesondere verwendet man als Komponente D allein die Verbindung III.

30

Es versteht sich, dass anstelle eines einzigen Benzofuranonderivats B auch mehrere Benzofuranonderivate B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, etc., verwendet werden können. Die Mengenanteile für B gelten im letzten Fall für die Summe aller n Komponenten B<sub>1</sub> bis B<sub>n</sub>.

35

Vorstehendes gilt sinngemäß ebenso für Komponente C, organische Phosphite, und Komponente D, Stabilisatorverbindungen (sterisch gehinderte Phenole und/oder aromatische Amine).

40 Bevorzugt beträgt in den erfindungsgemäßen Formmassen das Mengenverhältnis von Stabilisatorverbindung D zu Benzofuranonderivat B 3:1 bis 1:1, insbesondere 2,5:1 bis 1:1.

Es besteht die Vorstellung, dass das Benzofuranonderivat B als  
45 Fänger von Kohlenstoffradikalen wirkt, die am Alterungsprozess des Blockcopolymeren beteiligt sind. Das organische Phosphit C wirkt vermutlich als Fänger von Sauerstoff O<sub>2</sub>, der ebenfalls die

Alterung mitverursacht. Die Stabilisatorverbindung D wirkt offenbar als Fänger von Sauerstoff-Radikalen, die gleichfalls an der Polymeralterung beteiligt sind.

#### 5 Optionale weitere Komponenten

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zusätzlich zu den Komponenten A bis D weitere Komponenten enthalten.

- 10 Dies sind insbesondere übliche, von den vorgenannten Komponenten A bis D verschiedene Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel wie z.B. Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, faser- und pulverförmige Füll-  
15 oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen.

- Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind z.B. Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester oder -amide, Metallstearate,  
20 Montanwachse und solche auf Basis von Polyethylen und Polypropylen.

- Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Phthalocyanine, Ultramarinblau, Eisenoxide oder Ruß, sowie die Klasse der organischen  
25 Pigmente. Unter Farbstoffen sind alle Farbstoffe zu verstehen, die zur transparenten, halbtransparenten oder nichttransparenten Einfärbung von Polymeren verwendet werden können. Derartige Farbstoffe sind dem Fachmann bekannt.

- 30 Als Flammenschutzmittel können z.B. die dem Fachmann bekannten halogenhaltigen oder phosphorhaltigen Verbindungen, Magnesiumhydroxid, sowie andere gebräuchliche Verbindungen, oder deren Mischungen verwendet werden.

- 35 Als weitere Antioxidantien geeignet sind Verbindungen, die von den vorgenannten Komponenten B bis D verschieden sind.

- Geeignete Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung sind z.B. verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole,  
40 Benzophenone, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), wie sie z.B. als Tinuvin® kommerziell erhältlich sind.

- Als Beispiele für faserförmige bzw. pulverförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff- oder Glasfasern in Form von Glasgeweben, Glas-  
45 matten oder Glasseidenrovings, Schnittglas, Glaskugeln sowie Wollastonit genannt, besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglich-

keit mit den Blendkomponenten mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

5

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich Ruß, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin.

10

Geeignete Antistatika sind beispielsweise Aminderivate wie N,N-is(hydroxyalkyl)alkylamine oder -alkylenamine, Polyethylenglycolester oder Glycerinmono- und -distearate, sowie deren Mischungen.

15

Die einzelnen Zusatzstoffe werden in den jeweils üblichen Mengen verwendet, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

#### Herstellung der Formmassen

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Kneter, Walzenstuhl oder Kalandern bei Temperaturen von 180 bis 280°C. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden und das pulverige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

30 Ebenso kann man einzelne Komponenten vormischen, oder einige bzw. alle Komponenten in Lösung mischen und das Lösungsmittel danach wieder entfernen, z.B. in Eindampfextrudern.

Die Komponenten B, C und D können in jeder bekannten Weise dem Blockcopolymeren A zugefügt werden, z.B. in reiner Form direkt bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung, die bei der Herstellung des Blockcopolymeren erhalten wird, oder bei der Verarbeitung des Blockcopolymeren zu Formteilen, Folien, etc. Jedoch kann man ebenso eine oder mehrere der Komponenten B bis D mit dem Polymeren vormischen, entweder als Feststoff oder in Lösung, wobei man die Lösung in üblicher Weise vom Lösungsmittel befreit, z.B. durch Entgasen. Gleichfalls kann man die Komponenten B bis D als Masterbatch (Konzentrat aus Polymer und hohen Mengen B, C und/oder D) zudosieren.

45 In der Regel stellt man die erfindungsgemäßen Formmassen derart her, daß sie nicht basisch eingestellt sind.

Bevorzugt sind die Formmassen neutral bis schwach sauer eingestellt. Dies wird durch geeignete Maßnahmen bei der Herstellung der Formmassen erreicht. Es besteht die Vorstellung, daß die Wirkung der Stabilisatoren (Komponenten B bis D) unter neutralen bis 5 schwach sauren Bedingungen verbessert ist.

Dabei bedeutet neutral bis schwach sauer eingestellt, daß die Formmassen einen pH-Wert von 3 bis 7, besonders bevorzugt von 5 bis 6 aufweisen. Herstellung umfasst den gesamten Prozess von den 10 Monomeren bis zur fertigen Formmasse, also beispielsweise die Polymerisation der Monomeren zum Blockcopolymeren A, die Zugabe der Komponenten B bis D, das Zufügen und Entfernen von Polymerisationshilfsstoffen, und das Abmischen und Konditionieren zur fertigen Formmasse. Demnach umfasst die Herstellung insbesondere 15 auch die Aufarbeitung des Blockcopolymeren zur Formmasse, und die Konditionierung der Formmasse zum Endprodukt.

In der Regel stellt man die Formmasse neutral bis schwach sauer ein, indem man das Blockcopolymer A, das auf die Formmasse in üb- 20 licher Weise aufgearbeitet wird, auf einen entsprechenden pH-Wert einstellt. Bevorzugt fügt man zu diesem Zweck während der Herstellung der Formmasse (inklusive der Aufarbeitung auf die Formmasse), CO<sub>2</sub> und Wasser hinzu.

25 Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, wobei während der Herstellung die Formmasse durch Zugabe von CO<sub>2</sub> und Wasser neutral bis schwach sauer eingestellt wird.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform werden CO<sub>2</sub> und Wasser nach der Polymerisation des Blockcopolymeren A zugefügt: aus den Styrol- und Dienmonomeren wird in einem Polymerisationsreaktor das Blockcopolymer A hergestellt, und man kann beispielsweise das CO<sub>2</sub> und Wasser der im wesentlichen ausreagierten Reaktions- 35 mischung zudosieren, die im Reaktor vorliegt oder die man dem Reaktor entnimmt (also nach der Polymerisation).

Man kann zusammen mit CO<sub>2</sub>/Wasser auch eine oder mehrere der Komponenten B, C und D zufügen, falls gewünscht.

40

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird CO<sub>2</sub> und/oder Wasser in einem späteren Stadium der Herstellung der Formmasse, insbesondere in einem späteren Stadium der Aufarbeitung, erneut zudosiert. Beispielsweise kann man beim Entfernen des Lösungs- 45 mittels, das bei der Polymerisation des Blockcopolymeren mitverwendet wurde, oder beim Abmischen der Komponenten A bis D, erneut CO<sub>2</sub> und/oder Wasser zudosieren. Eine erneute Zudosierung kann

insbesondere dann vorteilhaft sein, wenn durch die Aufarbeitung das CO<sub>2</sub> und/oder das Wasser ganz oder teilweise wieder verloren geht.

- 5 Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen durch Zugabe von CO<sub>2</sub> und Wasser in an sich bekannter Weise derart auszugestalten, daß während der gesamten Aufarbeitung keine basischen Bedingungen, sondern neutrale bis schwach saure Bedingungen vorherrschen.

10

So ist es beispielsweise vorteilhaft, vor dem Entfernen des bei der Polymerisation verwendeten Lösungsmittels einen CO<sub>2</sub>-Druck einzustellen, der höher ist als der Dampfdruck des zu entfernenden Lösungsmittels, damit auch bei der Lösungsmittelabtrennung aus-

- 15 reichend CO<sub>2</sub> in der Reaktionsmischung vorhanden ist, um die Mischung im neutralen bis schwach sauren Bereich zu halten.

In der Regel gibt man CO<sub>2</sub> und Wasser gemeinsam zu. Jedoch ist auch eine getrennte Zugabe möglich. Ebenso kann man bei der erneuten

- 20 Zugabe Wasser oder CO<sub>2</sub> alleine zudosieren, je nachdem, ob Wasser oder CO<sub>2</sub> bei der Aufarbeitung verloren geht.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zugabe von CO<sub>2</sub> und Wasser als Konditionierung der bei der Auf-

25 arbeitung erhaltenen Formmasse, d.h. als Nachbehandlung der Formmasse. Durch diese Nachbehandlung entsteht das Endprodukt, die fertige Formmasse.

- Dazu wird die Formmasse (in der Regel nach dem Erstarren bzw. Ab-
- 30 kühlen) in Gegenwart von Wasser und CO<sub>2</sub> getempert. Unter Tempern soll eine Lagerung für eine gewisse Zeit bei einer definierten Temperatur, die meist über Raumtemperatur liegt, verstanden werden.

- 35 Es wurde gefunden, dass eine Temperung bei 20 bis 60°C, insbesondere 30 bis 50°C, bevorzugt etwa 40°C, und 10 bis 200, insbesondere 40 bis 100, bevorzugt 60 bis 80 Stunden, vorteilhaft ist.

- 40 Bevorzugt liegt die Formmasse bei der Konditionierung (Temperung) in zerteilter Form vor, etwa als Granulat, Pulver oder Chips vor.

Das Tempern lässt sich in einfacher Weise durchführen, indem man die Formmasse und Wasser in einem geschlossenen Rührbehälter vor-

- 45 legt, den Reaktor auf die Temperungstemperatur aufheizt und CO<sub>2</sub> zudosiert. Zweckmäßigerweise wird die Polymer-Wasser-Mischung ge-



rührt. Um den CO<sub>2</sub>-Gehalt des Wassers zu erhöhen, kann man unter CO<sub>2</sub>-Überdruck tempern.

Auf besonders einfache Weise kann man tempern, indem man die  
5 beispielsweise granulatartige Formmasse in einem Trockenschrank  
bei der Temperungstemperatur in Gegenwart von Wasser (dampf) und  
CO<sub>2</sub> lagert. Dabei kann man zweckmäßigerweise CO<sub>2</sub> als festes CO<sub>2</sub>  
(Trockeneis), und Wasser mittels eines wassergefüllten offenen  
Behälters (Schale, Becherglas) oder eines wassergetränkten Gewe-  
10 bes (nasses Tuch), in den Trockenschrank geben.

Man kann die beiden vorgenannten Ausführungsformen des Zufügens  
von CO<sub>2</sub> und Wasser auch kombinieren, d.h. sowohl der Reaktionsmi-  
schung CO<sub>2</sub> und Wasser zufügen als auch die granulierten Formmasse  
15 mit CO<sub>2</sub> und Wasser nachbehandeln (konditionieren).

Anstelle von CO<sub>2</sub> und Wasser kann man auch andere - bevorzugt wäss-  
rige - Säuren oder Puffersysteme verwenden, insbesondere schwache  
organische oder anorganische Säuren bzw. deren Salze.

20

Bevorzugt beträgt der pH-Wert des angesäuerten Wassers unabhängig  
vom Ansäuerungsmittel 3 bis 7, insbesondere 5 bis 6.

Formmassen, die wie vorstehend beschrieben unter Zugabe von CO<sub>2</sub>  
25 und Wasser hergestellt wurden, weisen in der Regel eine hellere  
Eigenfarbe auf, insbesondere einen verminderten Gelbstich. Das  
Formmassengranulat bzw. -pulver und die daraus hergestellten  
Formkörper, Folien, Filme, Fasern und Schäume sind durch das Tem-  
pern farblos und nicht gelbstichig.

30

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach  
den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet  
werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalan-  
drieren, Hohlkörperblasen oder Sintern.

35

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Form-  
körpern, Folien, Filmen, Fasern und Schäumen verwendet werden.  
Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Unter  
Filmen sind sowohl (dünne) Folien, als auch Oberflächenbeschich-  
40 tungen, zu verstehen.

Insbesondere die erfindungsgemäßen Folien und Filme eignen sich  
u.a. auch wegen Ihrer guten Bedruckbarkeit, zu Verpackungszweck-  
en, z.B. für Lebensmittelverpackungen. Ebenso sind sie als  
45 Schrumpffolien geeignet. Solche Schrumpffolien werden z.B. bei  
der Verpackung von Kleinteilen, oder fertig bedruckt als Etiket-  
tierung und Verschußversiegelung von Behältern (Getränke-

## 25

flaschen, Dosen, Tiegel, etc.) verwendet. Die erfindungsgemäßen Folien und Filme eignen sich weiterhin als Tiefziehfolien, sowie als Dehn- und Clingfolien. Insbesondere die selbsthaftenden Clingfolien werden als Frischhaltefolien für Lebensmittel

5 verwendet.

Die genannten Formkörper, Folien, Filme, Fasern und Schäume sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

- 10 Die erfindungsgemäßen Formmassen haben aufgrund der geringen Stabilisatorgehalte ökonomische Vorteile gegenüber den Formmassen des Standes der Technik. Trotz der geringeren Stabilisatormengen sind sie zuverlässig gegen Alterung und gegen Abbaureaktionen bei der Verarbeitung, geschützt. Dies gilt insbesondere auch bei hohen Temperaturen und bei hohen Scherkräften.

Der Gelgehalt der Formmassen ist gering. Hervorzuheben ist, dass die Formmassen auch bei Verarbeitungstemperaturen von 200 bis 280°C und hoher Scherung (z.B. durch Extrusion) eine deutlich geringere Gelbildung aufweisen.

Insbesondere ist die Stabilisatormischung (Komponenten B bis D) mit den erfindungsgemäßen Mengenanteilen der Komponenten B, C und D wirksamer als die - aus dem Stand der Technik bekannte - Verwendung einer einzelnen Komponente B oder C oder D.

Durch die geringeren Stabilisatormengen erzielt man außerdem eine geringere Globalmigration. Die Globalmigration ist die Summe aller migrationsfähigen Bestandteile und sollte z.B. für Lebensmittelverpackungen möglichst gering sein.

Dies macht die erfindungsgemäßen Blockcopolymere besonders geeignet für Lebensmittelanwendungen, z.B. als Lebensmittelverpackungsfolie oder -Schale (tray), Trinkbecher, Getränkeflaschen, Besteck, Teller, Frischhaltefolie usw.

#### Beispiele

1. Herstellung der Formmassen enthaltend ein sternförmiges Styrol-Butadien-Blockcopolymer

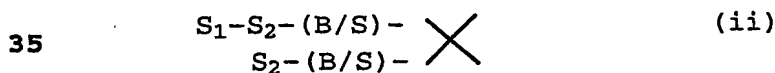
Die Einsatzstoffe wurden mittels Aluminiumoxid-Perlen gereinigt und getrocknet, soweit erforderlich. Es bedeuten:

45 s-BuLi: 12 gew.-%ige Lösung von sec-Butyllithium in Cyclohexan, gebrauchsfertige Lösung von Fa. Chemmetall,

- Polystyrol: kautschukfreies Polystyrol, hergestellt durch radikalische Polymerisation, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 96 000 und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 272 000, ermittelt mit Gelpermeationschromatographie und Polystyrol-Kalibrationsstandards (PS-Standard-Kit von Polymer Laboratories). Es wurde das Handelsprodukt Polystyrol® 158K von BASF verwendet.
- Edenol: ein epoxidiertes Leinsamenöl als Kopplungsmittel; es wurde das Handelsprodukt Edenol® B 316 von Henkel verwendet.
- Acrawax: ein handelsübliches Fettsäureamid; es wurde das Handelsprodukt Acrawax® von Lonza verwendet.
- Weißöl: es wurde das Mineralöl Winok® 70 von Wintershall verwendet.

Es wurden folgende Stabilisatoren verwendet:

- B: Benzofuranonderivat-Mischung aus 85 Gew.-Teilen der Verbindung der bereits genannten Formel Ia und 15 Gew.-Teilen der Verbindung der bereits genannten Formel Ib. Es wurde das Handelsprodukt HP 136 von Ciba Specialty Chemicals verwendet.
- C: Organisches Phosphit der bereits genannten Formel II, also TNPP. Es wurde ein übliches Handelsprodukt verwendet.
- D: Sterisch gehindertes Phenol der bereits genannten Formel III. Es wurde das Handelsprodukt Irganox® 1010 von Ciba Specialty Chemicals verwendet.
- Sternförmige Styrol-Butadien-Blockcopolymere der bereits erwähnten Struktur ii



- wurden durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in Cyclohexan als Lösungsmittel und anschließender Kopplung erhalten. Dazu wurde in einem mit Stickstoff gespülten 1500 l-Rührreaktor unter Rühren 509 kg Cyclohexan und 78 kg Styrol (für den Block  $S_1$ ) vorgelegt, auf 40°C erwärmt, und zur Beseitigung von Verunreinigungen mit s-BuLi-Lösung austritriert. Anschließend wurde zur Herstellung des Blocks  $S_1$  die Polymerisation durch Zugabe von 600 g s-BuLi-Lösung initiiert und die Reaktionsmischung nach Erreichen der Maximaltemperatur auf 60°C gekühlt. Danach wurde zur Herstellung des Blocks  $S_2$  durch Zusatz von

## 27

2100 g s-BuLi-Lösung initiiert und 47 kg Styrol zugegeben, und nach Erreichen der Maximaltemperatur auf 50°C temperiert. Anschließend gab man zur Herstellung des Blocks B/S gleichzeitig 52 kg Butadien und 26 kg Styrol als getrennte Zuläufe hinzu. Nach 5 Erreichen der Maximaltemperatur ließ man 10 min nachreagieren. Schließlich wurde zur Kopplung der erhaltenen Blockcopolymere 540 ml Edenol zugefügt, auf 55°C temperiert und 10 min nachreagieren gelassen.

10 Danach wurden der erhaltenen Polymerlösung 1000 ml Wasser unter schnellem Rühren zugefügt, nach 5 min erneut 1000 ml Wasser und nach weiteren 5 min wiederum 1000 ml Wasser. Anschließend wurde 20 min lang CO<sub>2</sub>-Gas in die Lösung geleitet, wodurch sie schwach sauer eingestellt wurde.

15

Dieser sauer eingestellte Polymerlösung wurden danach eine Mischung von 1700 g Stabilisator C und 1000 ml Cyclohexan zugegeben, ebenso eine Lösung von 470 g Acrawax in 3000 ml Cyclohexan, und schließlich 4300 g Weißöl. Man rührte 10 min nach.

20

Die erhaltene Polymerlösung wurde schließlich portionsweise (für jedes Beispiel eine Portion) auf einem Zweiwellen-Entgasungsextruder ZSK 40 von Werner + Pfleiderer, Stuttgart, vom Lösungsmittel Cyclohexan befreit und zugleich mit den weiteren Stabilisatoren B und D versetzt. Dem Extruder wurden bei 200°C zugeführt:

- 25
- 100 kg/h der Polymerlösung (entspricht 29 kg/h Blockcopolymer),
  - 3,92 kg/h Polystyrol, und
  - 30 • die Stabilisatoren B und D in solchen Mengen, daß die erhaltene Formmasse die in der Tabelle angegebenen Anteile an B und D enthielt.

Die Formmasse wurde extrudiert und nach dem Abkühlen granuliert.

35

Anschließend wurden jedes der erhaltenen Granulate mit CO<sub>2</sub> und Wasser konditioniert (nachbehandelt). Dazu wurden 100 g Granulat bei 40°C in einem geschlossenen Trockenschrank, der CO<sub>2</sub>-Trockeneis und ein wassergetränktes Tuch enthielt, 72 Stunden lang gelagert.

40 Man erhielt ein farbloses, transparentes Granulat.

45

## 2. Prüfung der Formmassen auf Alterungsbeständigkeit

Um die Stabilität der erhaltenen stabilisierten Blockcopolymere gegen Alterung zu ermitteln, wurden die erhaltenen Granulate 5 mittels Rheographie untersucht. Es wurde der Rheograph 2000 von Göttfert, Buchen, verwendet.

Zum Meßprinzip ist folgendes zu sagen:

- 10 Bei der Rheographie wird das Polymer - ähnlich wie bei der Messung der Schmelze-Volumenrate MVR bzw. des Schmelze-Volumenindex MVI - in einem beheizten, mit einer Austrittsdüse versehenen Behälter aufgeschmolzen. Die Schmelze wird mittels eines Kolbens, der sich mit konstantem Vorschub bewegt, (also nicht mittels 15 einer aufgelegten Last wie beim MVR bzw. MVI) durch die Düse gedrückt. Bei konstantem Kolbenvorschub wird der Schmelzedruck gemessen. Im Verlauf der Meßzeit setzt infolge der thermisch-oxidativen Alterung des Polymers eine Vernetzung der Kautschukphase ein. Dadurch steigt die Schmelzeviskosität und damit auch der 20 Schmelzedruck an.

Die Wirkung eines Stabilisators kann an einem gegenüber dem nicht stabilisierten Polymeren (mehr oder weniger stark) zeitlich verzögerten Anstieg des Schmelzedrucks erkannt werden. Als Maß für 25 die Alterungsstabilität und damit als Maß für die Wirksamkeit der Stabilisierung gilt die Druckdifferenz zwischen Beginn (Zeit  $t = t_0$ ) und Ende ( $t = t_E$ ) der Meßzeit, der sogenannte Vernetzungsdruck  $p_v$ . Es gilt  $p_v = p(t_E) - p(t_0)$ .

- 30 Je geringer die Druckdifferenz, desto weniger stieg der Schmelzedruck bzw. die Schmelzeviskosität an, d.h. desto weniger vernetzte die Kautschukphase, d.h. desto geringer war die Polymeralterung. Demnach gilt: je kleiner der Vernetzungsdruck  $p_v$ , desto wirksamer ist die Stabilisierung.

35

Die Schmelzetemperatur bei der Rheographie betrug 270°C.

- In der nachfolgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen und Ergebnisse zusammengefasst. Dabei ist der Anteil von Blockcopolymer 40 A der an 100 Gew.-% fehlende Prozentanteil.

Tabelle: Zusammensetzung und Ergebnisse (V zum Vergleich)

5	Beispiel	Zusammensetzung [Gew.-%] <sup>1)</sup>			Vernetzungsdruck p <sub>v</sub> [bar]
		Benzofura- non B	Phosphit C	geh. Phenol D	
10	1V	0,08	0,4	-	17
	2V	0,1	0,4	-	12
	3V	0,12	0,4	-	10
	4V	0,14	0,4	-	8
	5V	0,16	0,4	-	9
15	6	0,1	0,4	0,3	10
	7	0,1	0,4	0,2	10
	8	0,1	0,4	0,15	12
	9	0,1	0,4	0,1	7
	10	0,07	0,4	0,2	9
20	11	0,07	0,4	0,15	5
	12	0,07	0,4	0,1	6
	13	0,05	0,4	0,2	7

1) An 100 Gew.-% fehlender Anteil ist Blockcopolymer A

25 Die Tabelle zeigt, dass die Blockcopolymere genau dann eine wirk-  
same Stabilisierung gegen Alterung aufweisen (erkennbar an einem  
geringen Vernetzungsdruck p<sub>v</sub>), wenn die Mengen der einzelnen Sta-  
bilisatoren B, C und D in den erfindungsgemäß niedrigen Bereichen  
liegen.

30

35

40

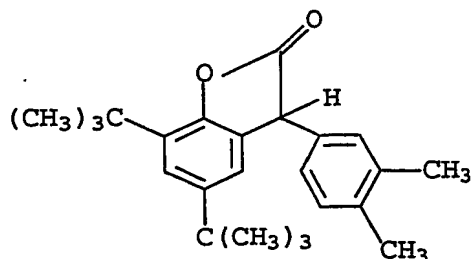
45

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend, wobei sich die Summe  
5 zu 100 Gew.-% ergänzt,
- a) mindestens ein Blockcopolymer A, enthaltend in polymeri-  
sierter Form, bezogen auf A,
- 10 a1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines Styrolmonomeren,  
und
- a2) 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines Dienmonomeren,
- 15 und als Stabilisatoren, bezogen auf die Formmasse,
- b) 0,001 bis 0,18 Gew.-% mindestens eines Benzofuranonderi-  
vats B,
- 20 c) 0,05 bis 1 Gew.-% mindestens eines organischen Phosphits  
C, und
- d) 0,1 bis 0,3 Gew.-% mindestens einer Stabilisatorverbin-  
25 dung D ausgewählt aus sterisch gehinderten Phenolen und  
aromatischen Aminen.
2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei das Blockcopolymer A ein  
Styrol-Butadien-Blockcopolymer ist.
- 30 3. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei das Block-  
copolymer A eine sternförmige Struktur aufweist.
4. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Benzofura-  
nonderivat B eine Verbindung der Formel Ia

35

40

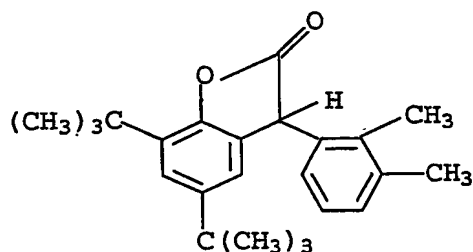


(Ia)

45

oder der Formel Ib

31

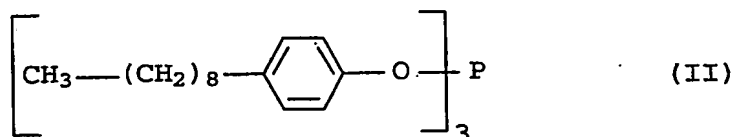


(Ib)

10 oder deren Mischung, ist.

5. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das organische Phosphit C eine Verbindung der Formel

15

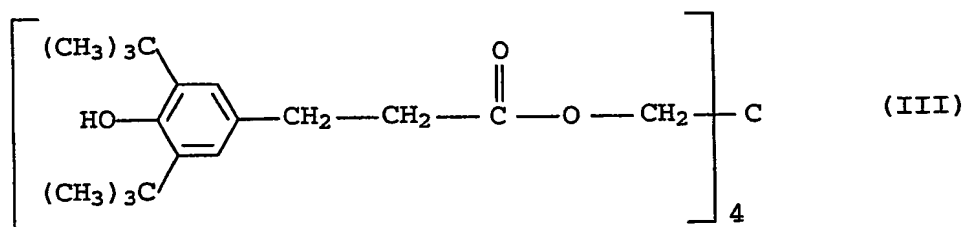


(II)

20 ist.

6. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Stabilisatorverbindung D ein sterisch gehindertes Phenol der Formel III

25

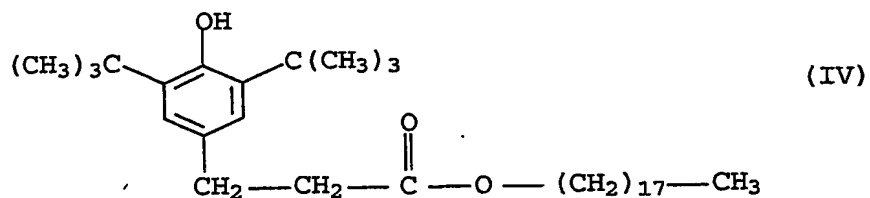


(III)

30

oder der Formel IV

35



(IV)

40

oder deren Mischung, ist.

7. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei das Mengenverhältnis von Stabilisatorverbindung D zu Benzofuranonderivat B von 3:1 bis 1:1 Gewichtsteile beträgt.

45



8. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Formmasse neutral bis schwach sauer eingestellt ist.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, wobei während der Herstellung die Formmasse durch Zugabe von CO<sub>2</sub> und Wasser neutral bis schwach sauer eingestellt wird.
- 10 10. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Filmen, Fasern und Schäumen.
- 15 11. Formkörper, Folien, Filme, Fasern und Schäume aus den Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08189

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 170 296 A (CIBA SC HOLDING AG) 9 January 2002 (2002-01-09) *whole document*	1-8, 10, 11
X	GB 2 322 374 A (CIBA SC HOLDING AG) 26 August 1998 (1998-08-26) *whole document*	1-8, 10, 11
X	US 5 488 117 A (NESVADBA PETER) 30 January 1996 (1996-01-30) *whole document*	1-8, 10, 11
A	WO 01 90244 A (DOW CHEMICAL CO) 29 November 2001 (2001-11-29) *whole document*	1-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2003

Date of mailing of the international search report

17/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08189

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1170296	A	09-01-2002	EP 1170296 A2	09-01-2002
			CA 2352679 A1	07-01-2002
			JP 2002097184 A	02-04-2002
			US 2002115855 A1	22-08-2002
GB 2322374	A	26-08-1998	BE 1011643 A3	09-11-1999
			DE 19806846 A1	27-08-1998
			ES 2138926 A1	16-01-2000
			FR 2760005 A1	28-08-1998
			IT MI980307 A1	18-08-1999
			JP 10236988 A	08-09-1998
			NL 1008373 C2	19-04-1999
			NL 1008373 A1	24-08-1998
US 5488117	A	30-01-1996	BE 1007037 A3	28-02-1995
			CA 2096326 A1	23-11-1993
			CZ 9300917 A3	19-01-1994
			DE 4316611 A1	25-11-1993
			FR 2691468 A1	26-11-1993
			GB 2267491 A, B	08-12-1993
			IT 1264452 B1	23-09-1996
			JP 3250055 B2	28-01-2002
			JP 6041109 A	15-02-1994
			NL 9300801 A	16-12-1993
			SK 49393 A3	06-04-1994
			US 5369159 A	29-11-1994
WO 0190244	A	29-11-2001	AU 3705801 A	03-12-2001
			CA 2405835 A1	29-11-2001
			EP 1287072 A1	05-03-2003
			WO 0190244 A1	29-11-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 170 296 A (CIBA SC HOLDING AG) 9. Januar 2002 (2002-01-09) *whole document*	1-8, 10, 11
X	GB 2 322 374 A (CIBA SC HOLDING AG) 26. August 1998 (1998-08-26) *whole document*	1-8, 10, 11
X	US 5 488 117 A (NESVADBA PETER) 30. Januar 1996 (1996-01-30) *whole document*	1-8, 10, 11
A	WO 01 90244 A (DOW CHEMICAL CO) 29. November 2001 (2001-11-29) *whole document*	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

17EP 03/08189

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1170296	A	09-01-2002	EP 1170296 A2	09-01-2002
			CA 2352679 A1	07-01-2002
			JP 2002097184 A	02-04-2002
			US 2002115855 A1	22-08-2002
GB 2322374	A	26-08-1998	BE 1011643 A3	09-11-1999
			DE 19806846 A1	27-08-1998
			ES 2138926 A1	16-01-2000
			FR 2760005 A1	28-08-1998
			IT MI980307 A1	18-08-1999
			JP 10236988 A	08-09-1998
			NL 1008373 C2	19-04-1999
			NL 1008373 A1	24-08-1998
US 5488117	A	30-01-1996	BE 1007037 A3	28-02-1995
			CA 2096326 A1	23-11-1993
			CZ 9300917 A3	19-01-1994
			DE 4316611 A1	25-11-1993
			FR 2691468 A1	26-11-1993
			GB 2267491 A , B	08-12-1993
			IT 1264452 B1	23-09-1996
			JP 3250055 B2	28-01-2002
			JP 6041109 A	15-02-1994
			NL 9300801 A	16-12-1993
			SK 49393 A3	06-04-1994
			US 5369159 A	29-11-1994
WO 0190244	A	29-11-2001	AU 3705801 A	03-12-2001
			CA 2405835 A1	29-11-2001
			EP 1287072 A1	05-03-2003
			WO 0190244 A1	29-11-2001